

CARACTERIZAÇÃO DO RESÍDUO DE CASCA CERÂMICA DO PROCESSO DE FUNDIÇÃO POR CERA PERDIDA PARA EMPREGO COMO POZOLANA

C. F. Machado*, W. G. Moravia

Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais – CEFET/MG,
Departamento de Materiais. Av. Amazonas, 5253 – Nova Suíça,
Belo Horizonte - MG, Brasil, CEP 30.421-169

*carineferreiramachado@yahoo.com.br

RESUMO

No Brasil, existe cerca de 30 empresas de Fundição por Cera Perdida, cada uma delas, descarta mensalmente em torno de 50 a 100 toneladas de resíduo de casca cerâmica. O objetivo deste trabalho é fazer a caracterização física, química e microestrutural, para avaliar a reatividade do material. Foi analisado, também, o risco ambiental do material. Foram feitos testes com a casca cerâmica moída visando avaliar o aspecto sustentável desse resíduo. Na caracterização física do resíduo foram analisadas a massa específica, a área superficial e a distribuição do tamanho de partículas. Na caracterização química, o material pulverulento foi submetido a ensaios de fluorescência de raios x e atividade pozolânica. A caracterização microestrutural foi feita por microscopia eletrônica de varredura e difração de raios X. Com a análise dos resultados conclui-se que o pó da casca cerâmica pode ser classificado como resíduo não-inerte, classe II-A, com massa específica de 2,59 g/cm³.

Palavras-chave: casca cerâmica, Cera Perdida, caracterização

INTRODUÇÃO

O ramo de fundição pelo processo de cera perdida (microfusão) vem ganhando destaque nos últimos anos no mercado nacional e, sobretudo internacional.

Atualmente, no Brasil, atuam mais de 30 empresas de microfusão de pequeno, médio e grande porte, localizadas nas regiões Sul e Sudeste do país.

Segundo Machado (2005), “este processo oferece diversas vantagens como precisão dimensional, excelente acabamento superficial, obtenção de formatos simples a complexos e aplicação para diversos tipos de liga.” Dessa forma, o processo de fundição por cera perdida fornece peças com qualidade que atendem às exigências das indústrias, automobilística, aeronáutica, têxtil, alimentícia, agrícola, petroquímica, médica, odontológica e de esportes.

Assim como todo processo industrial, o processo da microfusão gera um tipo de resíduo, denominado de casca cerâmica ou casca refratária. Este resíduo pode ter como destino final os aterros sanitários ou ser acondicionado na própria empresa, sem qualquer tipo de tratamento.

Apenas um trabalho científico, de autoria de Lacerda et al.(2011), abordou a questão do reaproveitamento deste resíduo, na forma pulverulenta, como adição durante o processo de fabricação de materiais refratários. Esse trabalho obteve excelentes resultados para o comportamento mecânico dos materiais cerâmicos com a adição desse resíduo.

O reaproveitamento de resíduos provenientes de processos industriais e sua inserção em outros processos produtivos trazem inúmeras vantagens do ponto de vista econômico e, sobretudo, no âmbito social e ambiental.

Nas últimas décadas houve um aumento da preocupação das indústrias com o meio ambiente, principalmente depois de sancionada a nova lei nacional de resíduos sólidos 12305 - Política Nacional de Resíduos Sólidos (2010), a qual determina que, as empresas geradoras de resíduos devem buscar alternativas ambientalmente adequadas para a disposição final e para um desenvolvimento mais sustentável.

Algumas adições minerais apresentam características pozolânicas (como a cinza volante com baixo teor de cálcio), algumas apresentam características cimentantes (como a escória granulada de alto forno), enquanto outras possuem característica cimentantes e pozolânicas (como as cinzas volantes com alto teor de cálcio). (METHA; MONTEIRO, 2008, p. 674).

Resíduos do tipo cerâmico constituem-se como alternativas atrativas, para serem utilizados como adições pozolânicas em materiais cimentícios. A reatividade desse tipo de material (pozolanicidade) é de fundamental importância para a melhoria de propriedades mecânicas em argamassas e concretos.

As Pozolanas são materiais pulverulentos com sílica reativa na sua composição, capazes de reagir e se combinar com o hidróxido de cálcio, formando compostos estáveis de poder aglomerante, tais como silicatos e aluminatos de cálcio hidratados. O hidróxido de cálcio liberado pelas reações de hidratação dos compostos cimentícios podem reagir com as pozolanas, resultando na formação extra de silicatos de cálcio hidratados, considerados como os compostos mais estáveis dos concretos e argamassas. (OLIVEIRA et al., 2004 apud PAULA et al., 2009).

Segundo Ghrici et al. (2006), o cimento é responsável por 7% da emissão mundial de CO₂, principal gás responsável pelo efeito estufa e aquecimento global. A adição de resíduos industriais como cinzas volantes, sílica de fumo, e pozolanas contribui para diminuição do consumo de energia e da quantidade de CO₂ lançada na atmosfera durante a manufatura do cimento. Dessa forma, o uso de pozolanas na indústria cimentícia reduz o custo de produção, além de melhorar algumas propriedades do concreto, como, por exemplo, o refinamento de poros e consequente aumento da durabilidade.

Os efeitos das pozolanas nas propriedades do concreto variam com o tipo e o volume do material pozolânico a ser empregado. (PEKMEZCI; AKYUZZ, 2004).

Os efeitos do uso de materiais pozolânicos em substituição parcial do cimento na produção de concreto foram investigados por diversos autores. Ganesan et al. (2007) estudaram propriedades físicas e mecânicas do concreto com substituição de 20% do cimento por cinza do bagaço de cana e obtiveram bons resultados. Vejmelková et al. (2012) concluíram que o resíduo cerâmico de tijolos pode ser usado com sucesso como substituição do cimento na produção de concretos de alto desempenho.

Neste contexto, o presente trabalho avaliou o potencial de utilização do resíduo da casca refratária de fundição por cera perdida como material pozolânico.

MATERIAIS E MÉTODOS

Neste trabalho foi utilizado um resíduo na forma de pequenos cacos cerâmicos, coletado em uma indústria de microfusão na cidade de Cordeirópolis, no estado de São Paulo. Para cada 1000 kg de material fundido nesta empresa, é gerado para descarte 600 kg da casca refratária. Foi feita uma moagem do material coletado nos

laboratórios do Centro de Desenvolvimento Nuclear - CDTN, localizado no campus da UFMG. Primeiramente, a casca cerâmica passou por um procedimento de fragmentação, através de um britador de mandíbulas. Posteriormente o material foi homogeneizado por quarteamento e, em seguida, moído utilizando-se um pulverizador de panelas.

A composição química global das amostras do resíduo da casca cerâmica (RCC) foi determinada através de um espectrômetro de fluorescência de raios X, Shimadzu, modelo EDX-720.

Na caracterização física do resíduo avaliou-se a massa específica aparente, a massa específica real, granulometria, e a superfície específica (área superficial).

A massa específica aparente do resíduo foi determinada, segundo as prescrições da norma mercosul NM 23 (2000). Para a determinação da massa específica real, adotou-se o método de ensaio por picnometria a hélio, utilizando-se um picnômetro da marca Multipycnometer, modelo MVP-4DC Quantachrome Corporation. A medida da área superficial específica do resíduo da casca cerâmica (RCC) foi obtida pelo método de adsorção de nitrogênio (método BET), utilizando-se um equipamento da marca Autosorb-Quantachro Nova 1200. A determinação da distribuição de tamanho de partículas do RCC foi feita utilizando-se um granulômetro a laser Cilas 1064. As partículas da amostra foram dispersas em hexametáfosfato de sódio.

Para a análise de risco ambiental, visando avaliar a periculosidade do resíduo da casca cerâmica, foram realizados ensaios de lixiviação e solubilização, seguindo padronização brasileira de acordo com a NBR 10004 (2004) e NBR 10005 (2004), respectivamente.

Na caracterização mineralógica, as principais fases cristalinas do resíduo foram determinadas utilizando-se a técnica de difração de raios X, pelo método do pó, através de um difratômetro de fabricação Rigadzu, modelo D/MAX ÚLTIMA automático, adotando-se como parâmetros: velocidade $4^\circ 2\theta/\text{min}$, faixa de 4 a 80° , radiação $\text{CuK}\alpha$, corrente 30 mA e tensão 40 kV.

A análise morfológica e a análise química elementar do RCC foi obtida através de um microscópio eletrônico de varredura (MEV), da marca Shimadzu, modelo SSX-550. As imagens foram obtidas por elétrons secundários e a amostra foi previamente metalizada com uma fina camada de ouro.

Na avaliação da atividade pozolânica pelo método químico foi adotado o método Chapelle modificado, segundo a NBR 15895 (ABNT, 2010). Este método consiste em manter em agitação uma mistura de 1g de material supostamente pozolânico com 2 g de óxido de cálcio em 250 ml de água, à temperatura de 90±5 °C, durante 16 horas. O resultado é expresso pela quantidade de hidróxido de cálcio consumido ou fixado por grama de material analisado.

Para avaliar a atividade pozolânica pelo método físico foi determinado o índice de atividade pozolânica (IAP) com cimento Portland, segundo as recomendações da NBR 5752 (ABNT 1996). O IAP foi calculado pela Equação 1:

$$IAP = \frac{f_{cp}}{f_{cc}} \times 100 \quad \text{Equação (1)}$$

Onde:

f_{cp} - resistência à compressão média, aos 28 dias, dos corpos de prova com resíduo cerâmico;

f_{cc} =resistência à compressão média, aos 28 dias, dos corpos de prova de referência apenas com o cimento.

Nesse ensaio as misturas foram feitas com o auxílio de um misturador planetário de eixo vertical para a moldagem de corpos-de-prova e posterior avaliação da resistência à compressão. Foram moldados seis corpos de prova de 5 cm de diâmetro por 10 cm de altura. Três corpos de prova de referência (sem a adição do RCC) e três copos de prova com a adição do RCC (35% de substituição do volume de cimento). Após a cura, durante 28 dias, em água saturada com cal, os corpos de prova foram rompidos, segundo a NBR 7215 (ABNT, 1996) utilizando-se de uma prensa da marca EMIC DL 3000N.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela 1 apresenta o teor percentual (em massa) da composição química do RCC obtida pelo método de fluorescência de raios X.

Tabela 1- Composição química do resíduo da casca cerâmica RCC, expressa na forma de óxidos em % da massa da amostra analisada.

Composto	Teor (% em massa)
----------	----------------------

SiO ₂	74,70
Al ₂ O ₃	17,48
Fe ₂ O ₃	0,89
CaO	0,11
K ₂ O	0,04
MnO	0,042
MgO	<0,01
ZrO ₂	4,50
P ₂ O ₅	1,60
BaO	0,73
TiO ₂	0,66
Perda ao fogo: <2%	

A análise química indicou a SiO₂, Al₂O₃, e a ZrO₂ como os principais compostos presentes na constituição do RCC.

O somatório dos teores dos óxidos de SiO₂, Al₂O₃ e Fe₂O₃ correspondeu a 93,07%, superando o limite mínimo de 70% estabelecido pela norma NBR 12653 (ABNT/1992), para que o material seja considerado pozolânico. Dessa forma o RCC apresentou características pozolânicas segundo este critério de avaliação.

A perda ao fogo foi inferior ao valor máximo de 10%, para materiais pozolânicos, definido pela norma NBR 12653.

É importante destacar que a composição química pode sofrer pequenas variações, sobretudo em teores de óxidos, em função do processo de produção da casca cerâmica adotado por cada empresa de microfusão.

As características físicas do RCC estão discriminadas na tabela 2.

Tabela 2- Características físicas do resíduo de casca cerâmica

Características	Valor (unidade)
Massa específica aparente	2,59 g/ml
Massa específica real	3,02±0,01 g/cm ³
Superfície específica, BET	3,8 m ² /g
Retido na peneira 325 mesh	25,5 %

A massa específica aparente do resíduo foi de 2,59 g/ml, valor este 16% inferior à massa específica do cimento utilizado nesse trabalho, cujo valor foi de 3,1 g/ml.

O RCC apresentou uma densidade real igual a $3,02 \pm 0,01$ g/cm³, obtida por picnometria a hélio, valor bem próximo da massa específica real do cimento CPV ARI que é de 3,07g/cm³.

O resíduo de casca cerâmica apresentou uma superfície específica de 2,62 vezes maior do que o cimento CPV ARI (1,45 m²/g). Trata-se, portanto, de um material com maior área superficial em relação ao cimento, o que favorece a sua reatividade.

O percentual retido na peneira 325 meshes, atende às exigências estabelecidas pela NBR 12653 para material pozolânico, estando abaixo de 34%.

A tabela 3 apresenta a distribuição do tamanho de partículas do RCC, obtida por granulometria a laser.

Tabela 3- Distribuição do tamanho de partículas do resíduo da casca cerâmica

Amostra	D ₁₀ µm	D ₅₀ µm	D ₉₀ µm
RCC	0,93	4,50	27,07

O ensaio mostrou que o RCC é um material muito fino, sendo que 90% dos grãos deste resíduo apresentam diâmetros inferiores a 27,07 µm e 50% da amostra possui grãos inferiores a 4,50 µm. Esta granulometria confere ao resíduo a capacidade de atuar como adição mineral, uma vez que o cimento utilizado na produção do concreto e argamassas possui D50 de 20,59 µm. A maior finura do resíduo em relação ao cimento contribui com a reatividade desse material (atividade pozolânica) e promove o efeito filler em matrizes cimentícias.

De acordo com as análises de risco ambiental efetuadas, o RCC pode ser classificado como resíduo não inerte - classe II A. Neste aspecto ressalta-se que, resíduos de classe II A podem apresentar propriedades tais como biodegradabilidade, combustibilidade ou solubilizados em concentrações superiores aos padrões de potabilidade da água. Foi também constatada a ausência de umidade, pH levemente básico e isenção de matéria orgânica.

A figura 1 apresenta o difratograma da amostra de resíduo de casca cerâmica pelo método de difração de raios X.

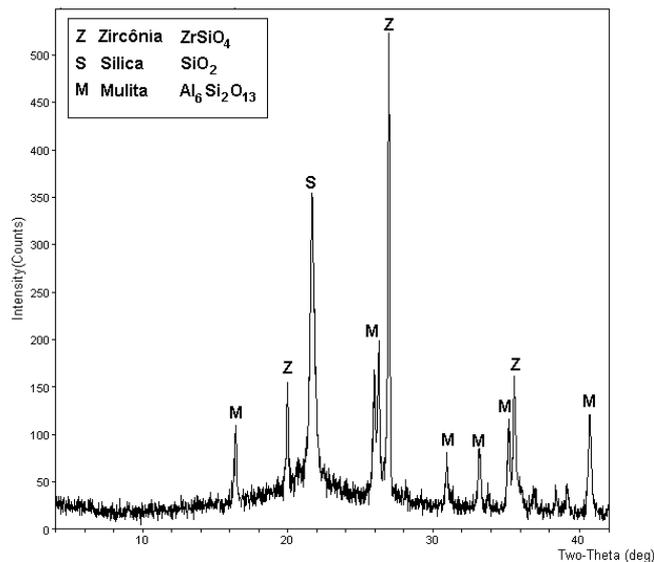
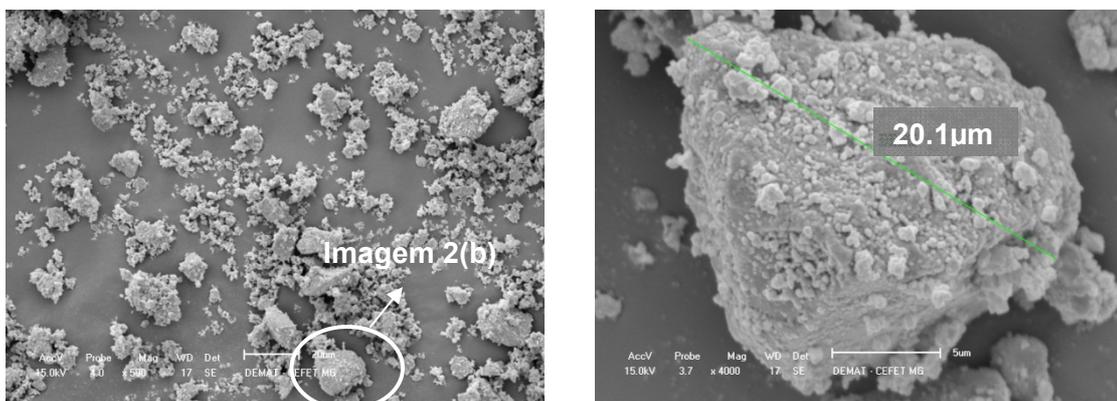


Figura1- Difratoograma de raios X do resíduo da casca cerâmica

O espectro apresentou picos bem definidos no difratograma, que correspondem às fases cristalinas da sílica (SiO_2), mulita ($\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$) e zirconita (ZrSiO_4), com predominância do óxido de silício, resultado compatível com a composição química do resíduo, analisada anteriormente. A mulita é uma fase cristalina estável no sistema aluminossilicato, corresponde a 71,8% de Al_2O_3 e 28,3% de SiO_2 e pode ter sido obtida pela sinterização em altas temperaturas de misturas deste dois óxidos. O mineral zirconita é um ortossilicato tetragonal de zircônio (ZrSiO_4), com composição aproximada de 67,2% de ZrO_2 32,8% de SiO_2 .

Além das fases cristalinas identificadas, nota-se no espectro um domo de amortização entre $2\theta=18^\circ$ e 28° , o que pode ser atribuído à existência de sílica no estado amorfo, o que está associado às características pozolânicas ao RCC.

A figura 2 mostra as imagens dos grãos de resíduo da casca cerâmica obtidas por microscopia de varredura eletrônica - MEV.



(a)

(b)

Figura 2 - Fotomicrografias do RCC com ampliações de 500 X(a), e 4000X (b)

Figura 2.b ilustra a imagem, com ampliação de 4000 vezes, de um grão de RCC com tamanho relativo de 20,1µm.

A partir das imagens verificou-se que o RCC apresenta partículas com tamanhos variados e formato mais arredondado, característico de materiais pozolânicos.

A tabela 5 apresenta os resultados das análises da atividade pozolânica do RCC pelo método físico e pelo método químico.

Tabela 5- Análise da atividade pozolânica do resíduo da casca cerâmica

Método	Resultados	Referência	Classificação
Físico	79,98%	75% (NBR 12653, 1996)	Pozolana
Químico	693 mg/g	330 mg/g (NBR 15895,2010).	Pozolana

Com a análise da atividade pozolânica pelo método Chapelle modificado (método químico), constatou-se que o RCC apresenta valor de fixação igual a 693 mg/g (mg de CaO por g de amostra). O valor encontrado é superior (110%) ao requerido pela normalização para materiais a pozolânicos, o que comprova quimicamente o caráter pozolânico do material.

Na avaliação pelo método físico da atividade pozolânica, o corpo-de-prova com adição do resíduo apresentou uma resistência média à compressão de 24,02 MPa, enquanto que os corpos-de-prova de referência tiveram uma resistência média de 30,03 MPa. Esses valores conferem ao RCC um índice de atividade pozolânica igual a 79,98% o qual supera o valor mínimo de 75% exigido pela NBR 12653 para ser classificado como material pozolânico.

Após a análise dos resultados encontrados para a avaliação da atividade pozolânica, tanto o ensaio de resistência à compressão de argamassas, quanto o ensaio pelo método químico Chapelle, serviram para comprovar a pozolanicidade do RCC.

CONCLUSÕES

O resíduo de casca cerâmica pode ser classificado como resíduo da classe IIA não inerte.

O somatório dos teores de SiO_2 , Al_2O_3 e Fe_2O_3 presentes na amostra estão acima do limite especificados por normas para materiais pozolânicos.

O resíduo apresenta uma composição mineralógica constituída basicamente de mulita, cristobalita, fosfato de alumínio e zirconita e fase amorfa, que está associada à reatividade do material e sua atividade pozolânica.

O resíduo refratário apresenta índice de atividade pozolânica com cimento e consumo de óxido cálcio pelo método químico, acima do exigido pelas respectivas normas, comprovando seu caráter pozolânico.

Foi comprovada a viabilidade da utilização do resíduo de casca cerâmica como adição mineral em substituição ao cimento devido às suas características pozolânicas, à redução do passivo ambiental, e à diminuição dos custos com a sua disposição.

AGRADECIMENTO

Agradecemos ao CEFET pelo suporte financeiro, apoio intelectual e incentivo à pesquisa, à Fundimazza Indústria Comércio Microfundidos, pelo auxílio material e aos laboratórios da Universidade Federal de Minas Gerais e do CDTN, pelo apoio na realização dos ensaios.

REFERÊNCIAS

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR NM 23**: Cimento Portland e outros materiais em pó – Determinação da massa específica. Rio de Janeiro, 2000.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 5752**: Materiais pozolânicos - Determinação de atividade pozolânica com cimento Portland – Índice de atividade pozolânica com cimento. Rio de Janeiro, 1992.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 7214**: Areia normal para ensaio de cimento. Rio de Janeiro, 1982.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 7215**: Cimento Portland - Determinação da resistência à compressão. Rio de Janeiro, 1996.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 10004**: Resíduos sólidos – Classificação. Rio de Janeiro, 2004.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 10005**: Procedimento para obtenção de extrato lixiviado de resíduos sólidos. Rio de Janeiro, 2004.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 12653**: Materiais pozolânicos - Especificação. Rio de Janeiro, 1992.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 15895**: Materiais pozolânicos – Determinação do teor de hidróxido de cálcio fixado – Método Chapelle modificado. Rio de Janeiro, 2010.

BRASIL. Lei 12.305, de 02 de agosto de 2010. Institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos; altera a Lei no 9.605, de 12 de fevereiro de 1998; e dá outras providências. **Diário Oficial da União**. 3 de ago. de 2010. Disponível em: <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2007-2010/2010/lei/l12305.htm.> Acesso em: 20 fevereiro de 2012.

GANESAN, K.; RAJAGOPAL, K.; THANGAVEL, K. Evaluation of bagasse ash as a supplementary cementitious material. **Cement and Concrete Composites**, v. 29, p. 515-524, 2007.

GHRICI, M. et. al. Some engineering properties of concrete containing natural pozzolana and silica fume. **Journal of Asian Architecture and Building Engineering**, V. 5, n. 2, p. 349-354, 2006.

LACERDA S. S.; JOSÉ A. A.; BORDIN S. E. **Valorização da casca cerâmica residual do processo de microfusão por incorporação em formulação de refratários**. In: CONGRESSO DE FUNDIÇÃO DA ASSOCIAÇÃO NACIONAL DE FUNDIÇÃO, São Paulo, SP, 2011. Anais... São Paulo, CONAF, 2011, p.1-12.

MACHADO, I. M. L. **Avaliação microestrutural de cascas cerâmicas utilizadas na produção de moldes para o processo de fundição por cera perdida**. 2005. 99 f. Dissertação (Mestrado) – Engenharia Metalúrgica e de Minas, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte.

MEHTA, P. K.; MONTEIRO, P. J. M. **Concreto: Microestrutura, Propriedades e Materiais**. 3 ed. São Paulo: IBRACON, 2008. 674 p.

OLIVEIRA, L. A. P.; GOMES, J. P. C.; SANTOS, P. M. S. The potential pozzolanic activity of glass and red-clay ceramic waste as cement mortars components. **Construction and Building Materials**, v. 31, p. 197–203, 2012.

PAULA, M. O.; TINÔCO, I. F. F.; RODRIGUES, C. S.; SILVA, E. N.; SOUZA, C. F. S. Avaliação da atividade pozolânica da cinza do bagaço de cana-de-açúcar. **Revista Engenharia na Agricultura**, Viçosa, v. 17, n. 1, p. 15-20, 2009.

PEKMEZCI, B. Y.; AKYUZ, S. Optimum usage of a natural pozzolan for the maximum compressive strength of concrete. **Cement and Concrete Research**, v. 34, p. 2175–2179, 2004.

VEJMELKOVÁ, E.; KEPPERT, M.; ROVNANÍKOVÁ, P.; ONDRÁČEK, M.; KERŠNER, Z.; ČERNÝ, R. Properties of high performance concrete containing fine-ground ceramics as supplementary cementitious material. **Cement and Concrete Composites**, v. 34, p. 55-61, 2012.

Characterization of waste Ceramic Process for Lost Wax Casting For Employment as Pozzolan

Abstract

There are about 30 companies of Lost Wax Casting in Brazil, and each one of them disposes around 50 to 100 tons of waste ceramic shell monthly. This work is concerned in the physical, chemical and microstructural characterization to evaluate the reactivity of this material. It was analyzed also the environmental risk of the material. The tests were made with a ceramic shell ground to evaluate the aspect of sustainable waste. In the physical characterization of the waste the density, specific surface area and distribution of the particle size were analyzed. In the chemical characterization, the powder was subjected to essays of fluorescence and pozzolanic activity. As for microstructural characterization scanning electron microscopy and X-ray diffraction were carried out. The analysis of results shows that the ceramic shell powder is classified as non-inert waste, II-A Class, with density of 2,59 g/cm³.

Keywords: ceramic shell, Lost Wax, characterization